

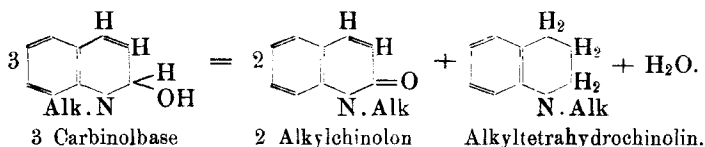
444. Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen. Einwirkung von Alkalien auf die Oxydihydrobasen.

[14. Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. Juli 1903.)

Die Untersuchung der flüchtigen Hydrobasen¹⁾, die aus Methylchinoliumsalzen bei Einwirkung von Alkalien entstehen, hat zu dem Ergebniss geführt, dass hier, entgegen der früheren Annahme²⁾, nicht Methyldihydrochinolin gebildet wird, sondern das bekannte, von Hoffmann und Koenigs³⁾ dargestellte *N*-Methyltetrahydrochinolin (Kairolin). Die Erkenntniss dieser Thatsache ist verzögert worden, weil es bisher an Methoden fehlte, die Hydrobase chinolinfrei zu erhalten, hauptsächlich aber durch eine irrthümliche Literaturangabe⁴⁾ über den Schmelzpunkt des Kairolinpikrates, vermittelt dessen es uns gelungen ist, das Kairolin aus dem Basengemenge zu isoliren.

Es steht nunmehr fest, dass die Zersetzung der aus den quartären Alkylchinoliumsalzen entstehenden Oxydihydrobasen durch weitere Einwirkung von Alkalien sich nach folgender Gleichung vollzieht:



Es findet also hier zugleich mit (und wohl auch in Folge) der Oxydation zu Chinolon einfach eine energische Reduction der Carbinolbase zur höchsten unter diesen Verhältnissen erreichbaren Reduktionsstufe — der Tetrahydrobase — statt. Die frühere⁵⁾ Auffassung stand in Uebereinstimmung mit der damals bekannten Zersetzung der Cotarnin- und Hydrastinin-Salze, sowie mit den später ausgeführten Zersetzungen des Phtalazinjodmethyلاتes und der Acridin- und Phenantridin Jodmethyلاتes insofern, als in allen diesen Fällen Dihydrobasen entstehen. Allein auch jetzt, nachdem die Bildung der Tetrahydrobase in der Chinolinreihe auf eine einfache energische Reduction zurückzuführen ist, bleibt eine Analogie bestehen; denn in den erwähnten vier Fällen ist im Gegensatz zur Chinolinreihe nicht die Tetrahydro-, sondern die Dihydro-Verbindung als höchste unter diesen Versuchsbedingungen zu erreichende Hydrogenisationsstufe zu betrachten. Dagegen hat sich die Analogie mit der ältesten damals bekannten Zersetzung — der Pyridinjodalkylate — von A. W. Hofmann unter Bildung von

¹⁾ Diese Berichte 36, 1215 [1903]. ²⁾ Ber. 35, 2589 [1902] Schlusspassus.

³⁾ Diese Berichte 16, 732 [1883]. ⁴⁾ Diese Berichte 28, 1172 [1895].

⁵⁾ Siehe die vorangehende Mittheilung: »Ueber einige Ammoniumbasen«.

Dihydropyridinderivaten, die nicht zum mindesten zur Auffassung der Reductionsproducte in der Chinolinreihe als Dihydroderivate beigetragen hatte, als trügerisch erwiesen. Die Bildung der Dihydroalkylpyridine steht nun vereinzelt da. Nach unserem Befund in der Chinolinreihe sollten eigentlich Alkylpiperidine an ihrer Stelle auftreten.

Zersetzung von Chinolinjodmethylat, von Oscar Eliasberg.

Es wurde die beschriebene¹⁾ Versuchsanordnung insoweit verändert, als die Natronlauge in stärkerer Concentration und unter Zusatz von Alkohol angewandt wurde. Wir fanden es nicht für praktisch, das Chinolin-Jodmethylat oder -Dimethylfat von stets anhängenden Spuren des Chinolins zu reinigen, da dieses ein in Benzol ebenfalls unlösliches Pikrat giebt. Der die vier Basen überführende Wasserdampf wurde durch einen erwärmten Waschkolben mit Salzsäure geleitet, in dem das Chinolin, die Hydrobase, die Carbinolbase (als Chinolinchlormethylat) und ein geringer Theil des Methylchinolons (der grössere Theil geht mit den Wasserdämpfen weiter) als Salze zurückgehalten werden. — Die salzsaure Lösung wurde mit Soda versetzt und Chinolin, Hydrobase und Spuren von Methylchinolon mit Benzol aufgenommen. Eine gesättigte kalte Lösung von Pikrinsäure fällt sofort einen dichten, flockigen Niederschlag von Chinolinpikrat aus, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schon den richtigen Schmp. 203° zeigt. Nach 24 Stunden enthält das Filtrat eine satt-gelbe Krystallisation von Kairolinpikrat.

Das Kairolinpikrat lässt sich gut aus Alkohol und Benzol²⁾ krystallisiren und bildet hellgelbe, wohl ausgebildete Krystalle, die, rasch erwärmt, bei 144.5° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen, die sich sehr rasch schwarz färbt. Bei langsamem Erhitzen tritt schon um 130° Dunkelfärbung und Zersetzung ein und der Schmelzpunkt fällt leicht um einige Grade niedriger aus, — Wir erhielten 15—20 pCt. der theoretischen Ausbeute an Pikrat.

Angesichts der bestimmt lautenden Literaturangabe³⁾, der Schmelzpunkt des Kairolinpikrats liegt bei 122—125°, glaubten wir die Identität mit diesem Producte ausgeschlossen. Die aus dem Pikrat ausgeschiedene Base siedet aber genau bei 245.5—247° T. i. D. unter

¹⁾ Diese Berichte 36, 1218 [1903].

²⁾ In diesen Berichten 36, 1214 [1903], 13. Zeile v. o. hat sich ein Druckfehler eingeschlichen. Es soll heissen: »In Wasser ist es unlöslich« statt »in »Aether«.

³⁾ Diese Berichte 28, 1172 [1895].

724 mm Barometerstand und giebt für Methyltetrahydrochinolin stimmende Zahlen.

Mit Nitrit und Eisenchlorid erhält man mit der Base die Farbenreactionen des Kairolins.

0.1105 g Sbst.: 0.3320 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 0.3097 g CO₂, 0.0798 g H₂O.

C₁₀H₁₃N. Ber. C 81.63, H 8.83.

Gef. » 81.94, 81.84, » 8.68, 8.59.

Dass nicht etwa bei der Destillation eine Umlagerung stattgefunden hat, ist daraus zu ersehen, dass das aus der reinen Base gewonnene Pikrat genau wie das oben beschriebene schmilzt und mit ihm identisch ist.

0.1270 g Sbst.: 0.2387 g CO₂, 0.0513 g H₂O — 0.1102 g Sbst.: 0.2073 g CO₂, 0.0449 g H₂O.

C₁₆H₁₆N₄O₇. Ber. C 51.06, H 4.25.

Gef. » 51.25, 51.30, » 4.48, 4.52.

Wir haben uns nun das Kairolin¹⁾ durch Reduction des Chinolinjodmethylats mit Zinn und Salzsäure dargestellt und constatirten sofort, dass der heftige, reizende Geruch, der seit Williams bei Zersetzung des Chinolinjodmethylates durch Alkalien beobachtet worden ist und dessen Träger die von uns isolirte Hydrobase ist, auch dem Kairolin zukommt.

Das aus demselben gewonnene Pikrat erwies sich mit unserem vollkommen identisch; nun war kein Zweifel mehr, dass wir Kairolin unter den Händen hatten, und dass die Literaturangabe über den Schmelzpunkt auf einem Irrthum beruht.

Lässt man unsere Base mit Jodmethyl und 96-procentigem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bilden sich bald sehr schöne Tafeln des Jodmethylates des Kairolins, die an der Luft den Glanz bald verlieren und braun werden; daneben bilden sich auch ganz klare Krystalle, die unverändert bleiben. Beide Krystallformen schmelzen um 173° unter Gasentwicklung und geben beim Umkrystallisiren aus Wasser, in dem sie ausserordentlich leicht löslich sind, weisse, an der Luft nicht verwitternde, etwas zerfließende Krystalle des Jodmethylates (das ohne Krystallwasser krystallisirt). In Alkohol ist dasselbe leicht löslich, und aus dieser Lösung fällt alkoholische Pikrinsäure das *N*-Methylkairoliniumpikrat (1.1-Dimethylchinoliniumpikrat), das in warmem Wasser leicht löslich ist. Aus den alkoholischen Lösungen lässt es sich als quartäres Salz mit Aether fällen und schmilzt bei 124°.

Hoffmann und Koenigs²⁾ haben bereits nachgewiesen, dass bei Einwirkung von Jodmethyl auf Tetrahydro-Chinolin neben Kai-

¹⁾ Diese Berichte 18, 595 [1885].

²⁾ Diese Berichte 16, 733 [1883].

rolin auch Kairolinjodmethyl entsteht. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass bei der Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf das Tetrahydrochinolin sich das Chlormethylat des Kairolins gebildet hat und dieses das Product ist, das Ostermeyer¹⁾ so gewonnen und als Tetrahydrochinolinchlormethylat beschrieben hat; denn er fand den Schmelzpunkt des Pikrats bei 125°.

Analyse des Methylkairoliniumpikrats:

0.1025 g Sbst.: 0.1991 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.1031 g Sbst.: 0.2002 g CO₂, 0.0442 g H₂O.

C₁₇H₁₈N₄O₇. Ber C 52.31, H 4.61.

Gef. » 52.97, 52.95, » 4.81, 4.76.

Die vorzüglichen Dienste, welche die Pikrate zur Trennung und Charakterisirung der Basen leisteten, haben uns veranlasst, ihre Löslichkeit genauer zu untersuchen. Wir hoffen, dass der ausserordentliche Unterschied der Benzollöslichkeit zwischen den Pikraten der hydrirten Basen einerseits und den Basen der aromatischen Chinolinreihe andererseits, der aus der Tabelle zu ersehen ist, eine Methode abgeben wird, diese tertiären Basen auch in anderen Fällen zu trennen.

Löslichkeits-Tabelle.

Pikrat des	Formel	Schmp.	Löslich in 100 Theilen					
			Wasser		Alkohol		Benzol	
			kalt	kochend	kalt	kochend	kalt	kochend
Chinolins	C ₉ H ₇ NOHC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃	203°	schwer	ziemlich schwer	0.25	1.18	0.037	kaum löslicher als in der Kälte
N-Methyl- chinoliniums	C ₉ H ₇ NCH ₃ .O. C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃	169.5° u. Z.	0.15	2.24	0.19	2.04	0.014	0.026
Kairolins	C ₉ H ₁₀ N(CH ₃)OH .C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃	144.5°		zersetzt	1.47	11.56	2.37	23.34
N-Methyl- kairoliniums	C ₁₀ H ₁₃ N(CH ₃) OC ₆ H ₂ (NO ₂) ₃	124°	ziemlich leicht	leicht	ziemlich leicht	leicht	0.13	kaum löslicher als in der Kälte

Zersetzung des Chinolinjodäthylates durch Natronlauge,
von Waclaw Wisłocki.

Um ein weiteres Beispiel der Bildung von Tetrahydrochinolin-derivaten aus den Oxydihydrobasen zu liefern, wurde das Chinolinjodäthylat in derselben Weise, wie für das Methylat beschrieben, zer-

¹⁾ Diese Berichte 18, 598 [1885].

setzt und die Benzollösung, die Chinolin und Aethyltetrahydrochinolin enthält, mit benzolischer Pikrinsäure gefällt. Sofort fällt das Chinolinpikrat aus, und am anderen Tage haben sich sehr grosse dunkelgelbe Krystalle des *N*-Aethyltetrahydrochinolinpikrates aus dem Filtrat ausgeschieden. Es zeigt durchaus dem Methylhomologen ähnliches Verhalten gegenüber den Solventien, und sein Schmelzpunkt liegt bei 117—118°.

0.2098 g Sbst.: 28.3 ccm N (24°, 736 mm).

$C_{17}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 14.4. Gef. N 14.6.

Wir haben aus dem Chinolinjodmethylat durch Reduction mit Zinn und Salzsäure das bekannte *N*-Aethyltetrahydrochinolin bereitet und gefunden, dass dessen Pikrat mit dem oben erhaltenen identisch ist (Schmp. 117—118°).

Damit ist es festgestellt, dass die Zersetzung der aus dem Chinolinjodäthylat entstehenden Carbinolbase unter dem Einflusse der Natronlauge zu *N*-Aethyltetrahydrochinolin und *N*-Aethylchinolon, das leicht im Destillate nachzuweisen ist, geführt hat.

Untersuchung eines technischen Kairolins.

Ein mir in freundlicher Weise zur Verfügung gestelltes technisches Kairolin siedete bei 242—245°. Durch benzolische Pikrinsäure liess sich zuerst Chinolinpikrat ausfällen, während die Hauptmenge das beschriebene Kairolinpikrat vom Schmp. 144° lieferte.

Genf, Universitätslaboratorium.

445. August Klages: Ueber das Propenylbenzol. Erwiderung an Hrn. Kunkell.

(Eingegangen am 14. Juli 1903.)

Franz Kunkell¹⁾ hat neulich Propenylbenzol aus α -Chlor- β -brom-propenylbenzol durch Reduction mit Natrium und Alkohol in Aetherverdünnung gewonnen. Er giebt das spezifische Gewicht des erhaltenen Kohlenwasserstoffs zu 0.908 bei 15° an und erklärt die Differenzen mit den Angaben von Perkin²⁾, Tiemann³⁾, Radziszewsky und A. Klages⁴⁾ damit, dass den genannten Herren jedenfalls nur wenig der Substanz »zur eingehenderen und genaueren Untersuchung zur Verfügung stand«. Diese Ansicht ist, soweit sie sich auf

¹⁾ Diese Berichte 36, 771 [1903].

²⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 1010.

³⁾ Diese Berichte 11, 672 [1878].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 621 [1903].